

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: **Hisakazu HOJO et al.**

Serial No.: **10/000,130**

Group Art Unit: **1761**

Filed: **December 4, 2001**

P.T.O. Confirmation No.: **8475**

For: **MANUFACTURING METHOD OF FOOD ADDITIVE COMPOSITION AND FOOD COMPOSITION CONTAINING THE SAME**

**CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Date: March 19, 2002

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

**Japanese Appln. No. 2001-253957, filed August 24, 2001**

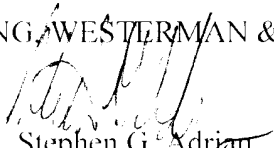
In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copy.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully Submitted,

ARMSTRONG, WESTERMAN & HATTORI, LLP

  
Stephen G. Adrian  
Attorney for Applicants  
Reg. No. 32.878

SGA/jaz  
Atty. Docket No. **011637**  
Suite 1000, 1725 K Street, N.W.  
Washington, D.C. 20006  
(202) 659-2930



**23850**

PATENT TRADEMARK OFFICE

RECEIVED  
MAR 20 2002  
TC 1700

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application: 2001年 8月24日

出 願 番 号

Application Number: 特願2001-253957

出 願 人

Applicant(s): 丸尾カルシウム株式会社

RECEIVED  
MAR 20 2002  
TC 1700

2001年12月28日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造

出証番号 出証特2001-3112957

【書類名】 特許願

【整理番号】 01824-1001

【提出日】 平成13年 8月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 A23L 1/304

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県明石市魚住町西岡 1 4 5 5 番地 丸尾カルシウム株式会社内

    【氏名】 北条 壽一

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県明石市魚住町西岡 1 4 5 5 番地 丸尾カルシウム株式会社内

    【氏名】 久保田 直樹

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県明石市魚住町西岡 1 4 5 5 番地 丸尾カルシウム株式会社内

    【氏名】 森崎 義政

【特許出願人】

    【識別番号】 390008442

    【氏名又は名称】 丸尾カルシウム株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100076820

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 伊丹 健次

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 012623

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

|           |     |   |
|-----------|-----|---|
| 【物件名】     | 要約書 | 1 |
| 【プルーフの要否】 | 要   |   |

【書類名】 明細書

【発明の名称】 食品添加剤組成物の製造方法及びこれを含有する食品組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水と、多価金属化合物と、カルボキシル基を有する有機酸を混合した前駆物質を調製し、次いで、下記（a）、（b）、（c）、（d）及び（e）から選ばれる少なくとも1つの方法でリン酸源及びアルカリ金属を添加することを特徴とする、多価金属、リン酸イオン、カルボキシル基を有する有機酸及びアルカリ金属を含有する食品添加剤スラリー組成物の製造方法。

（a）リン酸アルカリ金属及び／または縮合リン酸のアルカリ金属を添加する。

（b）リン酸アルカリ金属及び／または縮合リン酸のアルカリ金属と、アルカリ金属塩を同時に添加する。

（c）リン酸及び／または縮合リン酸と、アルカリ金属塩を同時に添加する。

（d）リン酸アルカリ金属及び／または縮合リン酸のアルカリ金属を添加した後、アルカリ金属塩を添加する。

（e）リン酸及び／または縮合リン酸を添加した後、アルカリ金属塩を添加する。

【請求項2】 リン酸源－アルカリ金属混合物の添加方法が、（d）及び（e）から選ばれるいずれか1つの方法である請求項1記載の食品添加剤スラリー組成物の製造方法。

【請求項3】 多価金属化合物と、カルボキシル基を有する有機酸と、リン酸源と、アルカリ金属とのモル比が、多価金属イオン：カルボキシル基を有する有機酸イオン＝0.8：1～7：1、カルボキシル基を有する有機酸イオン：リン酸イオン＝1：0.6～1：2.8、カルボキシル基を有する有機酸イオン：アルカリ金属イオン＝1：1～1：8の範囲である請求項1記載の食品添加剤スラリー組成物の製造方法。

【請求項4】 水と、多価金属化合物と、カルボキシル基を有する有機酸を混合した前駆物質を調製し、次いで、下記（a）、（b）、（c）、（d）及び（e）から選ばれる少なくとも1つの方法でリン酸源及びアルカリ金属を添加して得られる、多価金属、リン酸イオン、カルボキシル基を有する有機酸及びアル

カリ金属を含有する食品添加剤スラリー組成物の固形分 1 0 0 重量部に対して、乳化安定剤を 2 ～ 8 0 重量部含有させ、得られた混合スラリーを粉碎機及び／または分散機を用いて分散させることを特徴とする食品添加剤スラリー組成物の製造方法。

(a) リン酸アルカリ金属及び／または縮合リン酸のアルカリ金属を添加する。

(b) リン酸アルカリ金属及び／または縮合リン酸のアルカリ金属と、アルカリ金属塩を同時に添加する。

(c) リン酸及び／または縮合リン酸と、アルカリ金属塩を同時に添加する。

(d) リン酸アルカリ金属及び／または縮合リン酸のアルカリ金属を添加した後、アルカリ金属塩を添加する。

(e) リン酸及び／または縮合リン酸を添加した後、アルカリ金属塩を添加する。

【請求項 5】 粉碎機及び／または分散機が、湿式粉碎機、超音波分散機または乳化分散機である請求項 4 記載の製造方法。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の製造方法で得られた食品添加剤スラリー組成物を粉末乾燥化することを特徴とする食品添加剤パウダー組成物の製造方法。

【請求項 7】 請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の製造方法で得られた食品添加剤組成物を添加してなる食品組成物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、食品添加剤組成物の製造方法及びこれを含有する食品組成物に関し、更に詳しくは、特に、ヨーグルト、牛乳、ジュース、コーヒーフレッシュ、ミルク粉末、菓子等の食品に添加してミネラルを強化するのに有効に利用される、分散安定性が極めて良好な食品添加剤組成物の製造方法、及び該方法で得られた食品添加剤組成物を添加してなる食品組成物に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、カルシウム、マグネシウム及び鉄等の摂取量の不足が指摘されており、この傾向は育ち盛りの子供及び老人において顕著である。

カルシウムは骨の形成に重要であるのはもちろんであるが、さらに筋肉の収縮、生体内の恒常性の維持に重要な役割を果たしている。また、マグネシウムには、筋肉、血管を弛緩、拡張する作用等があり、人間にとって必要不可欠なミネラルである。マグネシウムが欠乏した場合、高血圧、狭心症、高脂血症等になり易いと考えられている。また、マグネシウムは、カルシウムの代謝に大きな関わりを持っており、不足するとカルシウムの代謝異常に伴う諸症状が現れる。さらに、マグネシウムは多くの酵素反応に関わり、生体内の恒常性を維持していると言われている。しかしながら、近年、食生活の欧風化や精白度の高い穀物を取るようになり、マグネシウムは食品の精製加工の段階で大幅に減少するため、現代人の食生活では不足しがちな状況にあり、マグネシウムを強化した商品に注目が集まっている。

#### 【0003】

更に近年、鉄分不足による貧血症状を起こす女性が多数見られる。この傾向は、女子高生や若い成人女性において特に顕著である。この鉄欠乏性貧血の原因としては、食生活に由来する点が最も大きい。女性の場合は、生理的な出血、妊娠による鉄需要の増加、及びダイエットによる摂取不足等、鉄不足による貧血になり易い環境下であり、一般的に約半数の女性は鉄が不足していると言われている。この鉄不足を解消するために、鉄分強化食品が販売される様になってきており、牛乳、清涼飲料水等に鉄分を強化した商品も多数販売され始めている。

#### 【0004】

これら各種ミネラル摂取量の不足を解消するため、ミネラル強化食品が販売されるようになってきており、一般的にミネラルの含有量が多いとされている牛乳においても、さらにミネラルを添加してミネラル強化牛乳として提供することが試みられており、その他、ジュース、ミルク粉末類にもミネラル強化した商品も多数販売され始めている。

#### 【0005】

例えば牛乳、ヨーグルトにおいては、ミネラルを強化する目的で、乳酸カルシ

ウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、クエン酸鉄アンモニウム等の水溶性の無機又は有機酸形態のミネラル、炭酸カルシウム、磷酸カルシウム、ドロマイト、ピロリン酸第二鉄等の水不溶性の無機形態のミネラルが添加され使用されている。しかしながら水溶性の無機又は有機酸形態のミネラルは、牛乳、ヨーグルト中のタンパク質の安定性を阻害しやすく、一定量以上の配合が困難なため、ミネラル原料として多量に使用することができないという欠点を有している。また、独特の苦みを有するため味にも問題がある。

## 【0006】

一方、水不溶性の無機形態のミネラルは、水不溶性のため、牛乳、ヨーグルト中のタンパク質の安定性を阻害することがなく、添加量の観点からは多量に用いることが可能であるものの、該無機形態のミネラルは全般に比重が2.1以上と高く、牛乳中へ分散させた場合短時間で沈殿するため、食品としての美観上好ましくなく、結局、その添加量は制限され多量に使用することができないという欠点を有している。

## 【0007】

この欠点を補い食品用途に多量のカルシウムを添加することのできる方法については、数多く提案されており、例えば、特開平9-9911号公報には、リン脂質及びタンパク分解物からなる群から選ばれる少なくとも1種類を炭酸カルシウムに添加し、湿式粉碎を行い分散性を改良する方法が提案されている。しかしながら、上記の様にリン脂質やタンパク分解物を添加する方法では、リン脂質に特有の臭気と苦みがあるため、風味の面で問題が大きい上、該公報によると平均粒子径的に $1\sim 3\mu\text{m}$ のカルシウム分散液であるため、この方法により得られる炭酸カルシウムを添加した牛乳は、その製造工程中におけるクラリファイヤー等の遠心分級機における炭酸カルシウムの歩留まりが悪く、また牛乳等の食品中において沈降しやすく、ロングライフ牛乳等の長期間保存可能食品への添加用途には良好とはいえない。

## 【0008】

また、特開昭55-84327号公報には、(1)カルシウム、マグネシウム、鉄、銅、ホウ素、亜鉛、マンガン、モリブデン、ヒ素、銀、アルミニウム、バ



リウム、ビスマス、水銀、ニッケル、鉛、白金、アンチモン及び錫から選ばれる陽イオン供給源、(2)リン酸カリウム、リン酸水素二カリウム、水酸化アルカリ金属とリン酸との混合物、及びリン酸水素アルカリ金属から選ばれるリン酸アルカリ供給源及び(3)少なくとも3個以上のカルボキシル基を有する有機酸を陽イオン供給源、リン酸アルカリ供給源の順に混合し、最後に有機酸源を添加してミネラル強化物質を得ることが提案されている。しかしながら、このような添加順序で作成した食品添加剤組成物の分散状態は、該公報によれば各種ミネラルの理論有効利用率は必ずしも十分なものとは云えず、この方法で得られた食品添加剤組成物を添加した牛乳では特開平9-9911号公報と同様、その製造工程中におけるクラリファイヤー等の遠心分級機におけるカルシウム剤等の歩留まりが悪く、また、牛乳等の食品中において沈降し易く、長期間保存可能食品への添加が可能な物性を有しているとは言い難く、あまり好ましい方法とはいえない。

## 【0009】

最近、牛乳、ヨーグルト、ジュース類等液体食品の長期間保存可能な容器、保存方法の進歩に伴い、該食品を販売店、自動販売機、家庭内の大型冷蔵庫等において長期間保存するケースが増加しており、同種の食品にカルシウム強化の目的で添加されている炭酸カルシウム粒子は、その食品中における分散状態が良好でない場合、長期間の液体食品の保存の間に食品容器底部に沈澱してしまい、牛乳、ジュース類液体食品を飲用する際、その沈澱物が飲用者に不快感、不清潔感を与えることが多くなっている。

## 【0010】

従って、現在カルシウム強化の目的で従来技術で調製された炭酸カルシウム等の無機粒子を添加し市販されている液体食品類は、該無機粒子の食品中における分散安定期間が短いため、該無機粒子の添加量は極少量に制限される必要があり、また一般消費者が購入後1~2日の間に必ず食用に用いられるような液体食品に制限される必要があるという問題を有している。

## 【0011】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、かかる実状に鑑み、上記課題を解決した、ヨーグルト、牛乳、ジュ

ース、コーヒーフレッシュ、ミルク粉末、菓子等の食品への添加剤として好適な分散性が極めて良好な食品添加剤組成物の製造方法、及び該方法で得られた食品添加剤を含有してなる食品組成物を提供するものである。

【 0 0 1 2 】

【課題を解決するための手段】

本発明の第1は、水と、多価金属化合物と、カルボキシル基を有する有機酸を混合した前駆物質を調製し、次いで、下記（a）、（b）、（c）、（d）及び（e）から選ばれる少なくとも1つの方法でリン酸源及びアルカリ金属を添加することを特徴とする、多価金属、リン酸イオン、カルボキシル基を有する有機酸及びアルカリ金属を含有する食品添加剤スラリー組成物の製造方法を内容とするものである。

（a）リン酸アルカリ金属及び／または縮合リン酸のアルカリ金属を添加する。

（b）リン酸アルカリ金属及び／または縮合リン酸のアルカリ金属と、アルカリ金属塩を同時に添加する。

（c）リン酸及び／または縮合リン酸と、アルカリ金属塩を同時に添加する。

（d）リン酸アルカリ金属及び／または縮合リン酸のアルカリ金属を添加した後、アルカリ金属塩を添加する。

（e）リン酸及び／または縮合リン酸を添加した後、アルカリ金属塩を添加する。

【 0 0 1 3 】

本発明の第2は、水と、多価金属化合物と、カルボキシル基を有する有機酸を混合した前駆物質を調製し、次いで、下記（a）、（b）、（c）、（d）及び（e）から選ばれる少なくとも1つの方法でリン酸源及びアルカリ金属を添加して得られる、多価金属、リン酸イオン、カルボキシル基を有する有機酸及びアルカリ金属を含有する食品添加剤スラリー組成物の固形分100重量部に対して、乳化安定剤を2～80重量部含有させ、得られた混合スラリーを粉碎機及び／または分散機を用いて分散させることを特徴とする食品添加剤スラリー組成物の製造方法を内容とするものである。

（a）リン酸アルカリ金属及び／または縮合リン酸のアルカリ金属を添加する。

(b) リン酸アルカリ金属及び／または縮合リン酸のアルカリ金属と、アルカリ金属塩を同時に添加する。

(c) リン酸及び／または縮合リン酸と、アルカリ金属塩を同時に添加する。

(d) リン酸アルカリ金属及び／または縮合リン酸のアルカリ金属を添加した後、アルカリ金属塩を添加する。

(e) リン酸及び／または縮合リン酸を添加した後、アルカリ金属塩を添加する。

【 0 0 1 4 】

本発明の第 3 は、上述の製造方法で得られた食品添加剤スラリー組成物を粉末乾燥化することを特徴とする食品添加剤パウダー組成物を内容とするものである。

【 0 0 1 5 】

本発明の第 4 は、上述の製造方法で得られた食品添加剤組成物を添加してなる食品組成物を内容とするものである。

【 0 0 1 6 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳述する。

本発明で用いられる多価金属化合物としては、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化鉄、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化鉄、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化鉄、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸鉄、硝酸カルシウム、硝酸マグネシウム、硝酸鉄、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸鉄、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸鉄、ピロリン酸第 2 鉄、ドロマイト等が挙げられ、これらは単独で又は必要に応じ 2 種以上組み合わせ用いられる。より分散性良好な食品添加剤スラリー組成物を得るためには水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化鉄、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化鉄、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸鉄、ドロマイトから選ばれた少なくとも 1 種であることが好ましい。

【 0 0 1 7 】

本発明で用いられるカルボキシル基を有する有機酸としては、リンゴ酸、コハ

ク酸、クエン酸、アジピン酸、フマル酸、グルタミン酸及びそれらのアルカリ金属塩、多価の金属塩等が挙げられ、これらは単独で又は必要に応じ2種以上組み合わせられて用いられる。より分散性良好な食品添加剤スラリー組成物を得るためには、クエン酸、クエン酸カリウム、クエン酸ナトリウム、クエン酸カルシウム、クエン酸マグネシウム、クエン酸鉄アンモニウム、クエン酸鉄及びクエン酸第1鉄ナトリウムから選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。

## 【0018】

本発明で用いられるリン酸源及びアルカリ金属としては、リン酸アルカリ金属及び／または縮合リン酸のアルカリ金属が挙げられ、例えば、リン酸のナトリウム塩及びカリウム塩、縮合リン酸のナトリウム塩及びカリウム塩、リン酸とナトリウム塩及びカリウム塩の混合物、縮合リン酸とナトリウム塩及びカリウム塩の混合物が挙げられ、これらは単独で又は必要に応じ2種以上組み合わせられて用いられる。

本発明で用いられるリン酸源及びアルカリ金属としては、リン酸及び／又は縮合リン酸とアルカリ金属塩とを用いてもよく、アルカリ金属塩としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム及び炭酸水素カリウムが挙げられ、これらは単独で又は必要に応じ2種以上組み合わせられて用いられる。

本発明で用いられる縮合リン酸とは、ピロリン酸、トリポリリン酸、テトラポリリン酸、ペンタポリリン酸、ヘキサメタリン酸等が挙げられ、これらは単独で又は必要に応じ2種以上組み合わせられて用いられる。

## 【0019】

本発明の第1の製造方法においては、水と多価金属化合物とカルボキシル基を有する有機酸を混合した前駆物質を調製し、下記(a)、(b)、(c)、(d)及び(e)から選ばれる少なくとも1つの方法でリン酸源及びアルカリ金属を添加して得られる、多価金属、リン酸イオン、カルボキシル基を有する有機酸及びアルカリ金属を含有する食品添加剤スラリー組成物を調製する。

## 【0020】

(a) リン酸アルカリ金属及び／または縮合リン酸のアルカリ金属を添加する。

(b) リン酸アルカリ金属及び／または縮合リン酸のアルカリ金属と、アルカリ金属塩を同時に添加する。

(c) リン酸及び／または縮合リン酸と、アルカリ金属塩を同時に添加する。

(d) リン酸アルカリ金属及び／または縮合リン酸のアルカリ金属を添加した後、アルカリ金属塩を添加する。

(e) リン酸及び／または縮合リン酸を添加した後、アルカリ金属塩を添加する。

#### 【 0 0 2 1 】

本発明の食品添加剤スラリー組成物を得るためには、調製時の各々の成分のモル比が特定の範囲にあることが好ましい。即ち、多価金属イオン：カルボキシル基を有する有機酸イオン＝0.8：1～7：1の範囲であり、より分散性良好な食品添加剤スラリー組成物を得るためには、1.8：1～4：1の範囲であることが好ましく、更に好ましくは、1.8：1～2.7：1の範囲である。カルボキシル基を有する有機酸イオン：リン酸イオン＝1：0.6～1：2.8の範囲であり、より分散性良好な食品添加剤スラリー組成物を得るためには、1：1～1：2.4の範囲であることが好ましく、更に好ましくは、1：1.3～1：1.85の範囲である。カルボキシル基を有する有機酸イオン：アルカリ金属イオン＝1：1～1：8の範囲であり、より分散性良好な食品添加剤スラリー組成物を得るためには、1：1.5～1：5の範囲であることが好ましく、更に好ましくは、1：2～1：4の範囲である。

#### 【 0 0 2 2 】

カルボキシル基を有する有機酸イオンに対する多価金属イオンのモル比が0.8未満の場合、分散状態が不安定になり易い傾向にあり好ましくなく、モル比が7を越えた場合、多価金属イオンがイオン状態で残存し易くなる傾向にあるため、例えば牛乳等に使用した場合、タンパク質の安定性を阻害し易いため増粘する傾向にあり、極端な場合には、ゲル化したり、風味の低下を招く傾向にあるため好ましくない。

#### 【 0 0 2 3 】

カルボキシル基を有する有機酸に対するリン酸イオンのモル比が0.6未満の

場合、分散状態が不安定になる傾向にあり好ましくなく、モル比が 2.8 を越える場合、無機形態の多価金属の凝集体が出来易い傾向にあり、例えば牛乳等を使用した場合、容器底部に無機形態の多価金属の凝集体が大量に沈殿してしまうため好ましくない。

## 【 0 0 2 4 】

カルボキシル基を有する有機酸に対するアルカリ金属イオンのモル比が 1 未満の場合、分散状態が不安定になり易い傾向にあり好ましくなく、モル比が 8 を越えた場合、アルカリ性が強くなり過ぎる傾向にあり、強アルカリのものは各種食品に添加した場合、その風味を損ねる傾向にあり好ましくない。

## 【 0 0 2 5 】

本発明の前駆体の調製に関しては、水と、多価金属化合物と、カルボキシル基を有する有機酸を混合する順序に特に制約はなく、該前駆体の調製した後、前述した (a)、(b)、(c)、(d) 及び (e) から選ばれるいずれか 1 つ又は 2 つ以上の方法でリン酸源及びアルカリ金属を添加すれば良い。

## 【 0 0 2 6 】

前述のリン酸源及びアルカリ金属の添加方法の内、より分散性良好な食品添加剤スラリー組成物を得るためには、前述の (d)、(e) から選ばれるいずれか 1 つの方法であることが好ましい。

## 【 0 0 2 7 】

本発明において必要不可欠な条件としては、水と、多価金属化合物と、カルボキシル基を有する有機酸を混合した前駆物質を調製した後に、前述した (a)、(b)、(c)、(d) 及び (e) から選ばれる少なくとも 1 つの方法でリン酸源及びアルカリ金属を添加し、攪拌・混合することである。前述の成分の添加順序を変えた場合、例えば、水と多価金属化合物にリン酸及びアルカリ金属を添加・混合した後、カルボキシル基を有する有機酸を添加・混合した場合、良好な分散状態を有する食品添加剤スラリー組成物を調製することは出来ない。

## 【 0 0 2 8 】

次に本発明の食品添加剤スラリー組成物を得るための各成分混合時の温度に関しては特に制限はないが、好ましくは、1～70℃の範囲、より好ましくは、1

0～40℃の範囲で混合することが、より分散性の良好な食品添加剤スラリー組成物を得る上で好ましい。また、全ての成分を混合した後、80～230℃の範囲まで加熱することにより、更に長期間の分散安定性を発現し易い傾向にあり、更に好ましい。

## 【0029】

混合時の液温が70℃を越えた場合、液中に粗大粒子が形成され易い傾向にあり、長期間安定な分散性を保つことが困難となるため好ましくなく、液温が1℃未満の場合は溶媒である水が凍結し易くなるため、良好な分散性を有する組成物を得ることが困難な傾向にあるため、好ましくない。

## 【0030】

本発明の食品添加剤スラリー組成物のpHは、通常、5.5～12の範囲であるが、添加する食品中における分散安定性やpH変化が与える風味への影響を考慮した場合、好ましくは5.5～8.0の範囲であり、更に好ましくは、6.0～7.2の範囲である。pHが5.5未満及び12を越えた場合、分散安定性に問題があるものが得られ易くなる傾向にあるため好ましくない。本発明の食品添加剤スラリー組成物は、中性～アルカリ性領域の食品への分散安定性に優れるが、ヨーグルト等の酸性領域の食品への分散安定性には、やや問題がある。

## 【0031】

従って、酸性領域における分散安定性や缶飲料等、より長期間の分散安定性を達成するためには、本発明の第2の製造方法に従って、即ち、前述の方法で得られた多価金属、リン酸イオン、カルボキシル基を有する有機酸並びにアルカリ金属を含有する食品添加剤スラリー組成物（以下、 $\alpha$ と記す）固形分100重量部に対して、乳化安定剤を2～80重量部含有させた混合スラリーを粉砕機及び／または分散機を用いて分散させることにより食品添加剤スラリー組成物（以下、 $\beta$ と記す）を製造することが好ましい。

## 【0032】

本発明の食品添加剤スラリー組成物（ $\alpha$ ）固形分100重量部に対する乳化安定剤が2重量部未満では、食品添加剤スラリー組成物（ $\beta$ ）を例えば、缶ジュース、ドリンクタイプのヨーグルト等の食品に添加使用した場合、長期間の乳化安

定性の保持や酸性領域の食品への分散安定効果が発揮され難い傾向にあるため好ましくなく、一方、80重量部を越えると、製品の粘度が上昇し食感上好ましくない傾向にあるだけでなく、製品の粘度アップに伴い高濃度での製造がハンドリング上困難となり、固形分濃度を落として製造せざるを得ず、経済的な面でも好ましくない。

### 【0033】

尚、本発明で用いる乳化安定剤とは、ジェランガム、カラギナン、アルギン酸ソーダ、グァーガム、カラヤガム、カルボキシメチルセルロース（以下、CMCと記す）、アルギン酸プロピレングリコールエステル（以下、PGAと記す）、アラビアガム、タマリンドガム、ガディガム、トラガントガム、キサンタンガム、プルラン、カシアガム、ローカストビーンガム、アラビノガラクトン、スクレロガム、縮合リン酸塩、HLBが8以上のショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、レシチン、加工デンプン、大豆多糖類が挙げられ、これらは単独で又は必要に応じ2種以上組み合わせて用いられるが、より長期間の分散安定性を得るためには、好ましくは、HLBが8以上のショ糖脂肪酸エステル、PGA、CMC、アラビアガム、アラビノガラクトン、縮合リン酸塩、ポリグリセリン脂肪酸エステル、レシチン、加工デンプンから選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

本発明で用いる粉碎機及び／または分散機については特に制限はないが、ダイノミル、サンドミル、コボールミル等の湿式粉碎機、超音波分散機、ナノマイザー、マイクロフルイタイザー、アルティマイザー、ホモジナイザー等の乳化・分散機等が好ましく使用できる。

### 【0034】

以上の様にして調製される食品添加剤スラリー組成物（ $\alpha$ ）、（ $\beta$ ）を粉末乾燥化することにより、本発明の第3の食品添加剤パウダー組成物（ $\alpha$ ）、（ $\beta$ ）を調製することができる。食品添加剤スラリー組成物（ $\alpha$ ）、（ $\beta$ ）の乾燥するに際し、乾燥機に特別の制限はないが、各種表面処理剤の変質防止の観点から極めて短時間に乾燥を行うのが好ましく、この観点から乾燥機としては、スプレードライヤー、セラミック媒体を加熱流動状態で用いるスラリードライヤー等の液



滴噴霧型乾燥機若しくは減圧式乾燥機を用いることが望ましい。

【0035】

本発明における食品添加剤組成物 ( $\alpha$ )、( $\beta$ ) の粒度分布における重量平均径  $K$  ( $\mu m$ ) については、下記 ( $\chi$ ) の要件を具備することが好ましく、かなり長期間の保存分散安定性を要求される食品用途には ( $\psi$ ) の要件を具備することが好ましく、より好ましくは ( $\omega$ ) の要件を具備することである。

( $\chi$ )  $0.01 \leq K \leq 0.8$

( $\psi$ )  $0.01 \leq K \leq 0.3$

( $\omega$ )  $0.01 \leq K \leq 0.1$

食品添加剤組成物 ( $\alpha$ )、( $\beta$ ) の粒度分布における重量平均径が、 $0.8 \mu m$  より大きい場合は沈降しやすいため、これらの食品添加剤組成物 ( $\alpha$ )、( $\beta$ ) は、長期間保存可能な食品用途には使用できない。一方、平均径が小さくなりすぎると各種ミネラルの溶解性が増大する傾向にあり、例えば牛乳に添加した場合、牛乳中のタンパク質等が凝集し易くなる傾向にあるため  $0.01 \mu m$  以上が好ましい。

【0036】

本発明における食品添加剤組成物 ( $\alpha$ )、( $\beta$ ) の粒度分布における重量平均径は、下記の要領で測定計算されたものである。本発明における食品添加剤組成物 ( $\alpha$ )、( $\beta$ ) 中の各種ミネラルの粒度分布における重量平均径は、下記の要領で測定計算されたものである。

測定機種 : 島津製作所製 SA-CP4

試料の調製 : 食品添加剤組成物 ( $\alpha$ )、( $\beta$ ) を、下記  $20^\circ C$  の溶媒中に  
滴 下し、粒度分布測定試料とする。

溶媒 : イオン交換水

予備分散 : Ultrasonic Homogenizer ((株) 日本精機製)

を用い、超音波分散 60 秒

測定温度 :  $20.0^\circ C \pm 2.5^\circ C$

【0037】

また、水溶性の無機又は有機酸形態のカルシウムを、例えば、牛乳等の食品に添加した場合、可溶性のカルシウムイオンが、牛乳中のタンパク質の安定性を阻害しやすく、一定量以上配合出来ない欠点を有しているのに対し、本発明の食品添加剤組成物（ $\alpha$ ）、（ $\beta$ ）は、有機酸形態と無機形態を共に有する組成物であるが、食品添加剤組成物（ $\alpha$ ）、（ $\beta$ ）中のカルシウムイオン濃度は極めて低いため、例えば、牛乳等の食品に添加した場合においても、可溶性の無機又は有機酸形態のカルシウムを添加した場合に発生する前述の問題は発生しない。

## 【 0 0 3 8 】

尚、本発明におけるカルシウムイオン濃度は、下記の要領で測定計算されたものである。

測定機種 : 東亜電波工業製 I O N M E T E R I M - 4 0 S

試料の調製 : 食品添加剤組成物（ $\alpha$ ）、（ $\beta$ ）を 7 重量%に調製し、1 0 , 0 0 0 rpm で 1 時間遠心分離を行い、得た上澄み液を測定試料とする。

溶媒 : イオン交換水

上記の如き方法により調製される食品添加剤組成物（ $\alpha$ ）、（ $\beta$ ）は、水中における再分散性が極めて良好であり、特殊な分散機、攪拌機等を用いずとも容易に水中に分散する。

## 【 0 0 3 9 】

従って、本発明の食品添加剤組成物（ $\alpha$ ）、（ $\beta$ ）を用いて、食品、例えばミネラル強化牛乳を調製するには、本発明の方法により調製される食品添加剤組成物（ $\alpha$ ）、（ $\beta$ ）を牛乳に直接添加して強力に攪拌し、牛乳中に食品添加剤組成物（ $\alpha$ ）、（ $\beta$ ）を分散させるだけで充分であるが、該食品添加剤組成物（ $\alpha$ ）、（ $\beta$ ）を前もって水中に分散させ得られるミネラルの水分散液を牛乳に添加しても差し支えない。また還元乳では、本発明の食品添加剤組成物（ $\alpha$ ）、（ $\beta$ ）を、6 0 °C 程度の温度で溶解したバター又はバターオイルに加えて高速攪拌して分散させ、次いでこれに還元脱脂乳あるいは脱脂乳を加え、均質化すればよい。

## 【 0 0 4 0 】

これらの方法で調製したミネラル強化牛乳等は、クラリファイヤーで除去され

るミネラルの量が、従来の方法で調製されたミネラルを添加した場合に比べて、大幅に減少する。即ち、本発明の食品添加剤組成物（ $\alpha$ ）、（ $\beta$ ）を添加した牛乳、ヨーグルト、ジュース類中には、ミネラルが極めて安定に保持されている。また、本発明の食品添加剤組成物（ $\alpha$ ）、（ $\beta$ ）は、ミネラルの分散性が良好であるため、牛乳等に添加する際の攪拌時間が少なく済み、従って、バター中で長時間攪拌した場合に見られるようなミネラルの凝集は起こらない。また、本発明の食品添加剤スラリー組成物（ $\alpha$ ）、（ $\beta$ ）及びパウダー組成物は、牛乳、コーヒーフレッシュ等に多量に添加しても、水溶性カルシウム剤で起こるような独特の味・臭いの発生及び製品のゲル化等が起こらず製品の風味及び食感に影響を及ぼさない。

## 【 0 0 4 1 】

本発明の食品添加剤組成物（ $\alpha$ ）、（ $\beta$ ）は、上記用途以外に、クリーム、スープ、コーヒー、紅茶、ウーロン茶、豆乳、スポーツドリンク、ニアウォーター等の液体食品、ワイン、酒等のアルコール飲料及びチーズ、ガム、パン、菓子類、麺類等の食品やタブレット等にミネラルの強化の目的で 사용할 ことが出来る。

## 【 0 0 4 2 】

また、本発明の食品添加剤組成物（ $\alpha$ ）、（ $\beta$ ）は、乳酸カルシウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、クエン酸鉄アンモニウム等の水溶性の無機又は有機酸形態のミネラル、炭酸カルシウム、磷酸カルシウム、ドロマイト、リン酸三マグネシウム及びピロリン酸第二鉄等の水不溶性の無機形体のミネラル剤等と併用しても何等差し支えない。

## 【 0 0 4 3 】

## 【実施例】

以下に実施例、比較例を示し本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。尚、以下の記載において、%は特に断らない限り重量%を意味する。

## 【 0 0 4 4 】

## 実施例 1

水 1 1 4 2. 9 g と水酸化カルシウム 1 5 5. 4 g 及びクエン酸（無水） 1 9 2 g を混合攪拌し前駆物質を作製した。次に、該前駆物質に 4 0 % リン酸 3 4 3 g を加え攪拌した後、最後に 5 0 % 水酸化カリウム 2 2 4 g を加え、十分に攪拌し、食品添加剤スラリー組成物を調製した。尚、該スラリーの混合時の温度は、5 0 °C であった。次にオートクレーブを用い、前述のスラリーを 1 2 0 °C で 3 0 分間加熱し、食品添加剤スラリー組成物を調製した。各成分のモル比は、水酸化カルシウム：クエン酸：リン酸イオン：アルカリ金属 = 2. 1 : 1. 0 : 1. 4 : 2. 0 であった。

該食品添加剤スラリー組成物中の食品添加剤の粒度分布における重量平均径は、0. 1 1  $\mu\text{m}$  であった。また、該食品添加剤スラリー組成物の固形分濃度は、2 5. 1 % であった。該食品添加剤スラリー組成物のカルシウムイオン濃度は、0 m g / l であった。

尚、得られた食品添加剤スラリー組成物の粘度は十分に低く、流動性にも全く問題はなかった。

#### 【 0 0 4 5 】

#### 実施例 2

水 1 1 4 2. 9 g と水酸化カルシウム 1 5 5. 4 g 及びクエン酸（無水） 1 9 2 g を混合攪拌し前駆物質を作製した。該前駆物質に 4 0 % リン酸水素 2 カリウム 6 0 9. 6 g を加え攪拌した後、最後に 5 0 % 水酸化カリウム 1 1 2 g を加え、十分に攪拌し、食品添加剤スラリー組成物を調製した。尚、該スラリーの混合時の温度は、5 0 °C であった。次に、オートクレーブを用い、前述のスラリーを 1 2 0 °C で 3 0 分間加熱し、食品添加剤スラリー組成物を調製した。各成分のモル比は、水酸化カルシウム：クエン酸：リン酸イオン：アルカリ金属 = 2. 1 : 1. 0 : 1. 4 : 3. 8 であった。

該食品添加剤スラリー組成物中の食品添加剤の粒度分布における重量平均径は、0. 1 4  $\mu\text{m}$  であった。また、該食品添加剤スラリー組成物の固形分濃度は、2 4. 3 % であった。該食品添加剤スラリー組成物のカルシウムイオン濃度は、0 m g / l であった。

尚、得られた食品添加剤スラリー組成物の粘度は十分に低く、流動性にも全く

問題はなかった。

【 0 0 4 6 】

### 実施例 3

水 1 1 4 2 . 9 g と水酸化カルシウム 1 5 5 . 4 g 及びクエン酸（無水） 1 9 2 g を混合攪拌し前駆物質を作製した。次に該前駆物質と 4 0 % リン酸 3 カリウム 7 4 2 . 9 g を混合し十分に攪拌し、食品添加剤スラリー組成物を調製した。尚、該スラリーの混合時の温度は、5 0 °C で行った。次にオートクレーブを用い、前述のスラリーを 1 2 0 °C で 3 0 分間加熱し、食品添加剤スラリー組成物を調製した。各成分のモル比は、水酸化カルシウム：クエン酸：リン酸イオン：アルカリ金属 = 2 . 1 : 1 . 0 : 1 . 4 : 4 . 2 であった。

該食品添加剤スラリー組成物中の食品添加剤の粒度分布における重量平均径は、0 . 1 7  $\mu\text{m}$  であった。また、該食品添加剤スラリー組成物の固形分濃度は、2 3 . 9 % であった。該食品添加剤スラリー組成物のカルシウムイオン濃度は、0 m g / l であった。

尚、得られた食品添加剤スラリー組成物の粘度は十分に低く、流動性にも全く問題はなかった。

【 0 0 4 7 】

### 実施例 4

水と水酸化カルシウム及びクエン酸（無水）を混合攪拌した前駆物質にリン酸と水酸化カリウムを同時に添加する以外は実施例 1 と同様の方法で、食品添加剤スラリー組成物を調製した。各成分のモル比は、水酸化カルシウム：クエン酸：リン酸イオン：アルカリ金属 = 2 . 1 : 1 . 0 : 1 . 4 : 2 . 0 であった。

該食品添加剤スラリー組成物中の食品添加剤の粒度分布における重量平均径は、0 . 1 5  $\mu\text{m}$  であった。また、該食品添加剤スラリー組成物の固形分濃度は、2 5 . 0 % であった。該食品添加剤スラリー組成物のカルシウムイオン濃度は、0 m g / l であった。

尚、得られた食品添加剤スラリー組成物の粘度は十分に低く、流動性にも全く問題はなかった。

【 0 0 4 8 】

## 実施例 5

水と水酸化カルシウム及びクエン酸（無水）を混合攪拌した前駆物質にリン酸 2 カリウムと水酸化カリウムを同時に添加する以外は実施例 2 と同様の方法で、食品添加剤スラリー組成物を調製した。各成分のモル比は、水酸化カルシウム：クエン酸：リン酸イオン：アルカリ金属 = 2. 1 : 1. 0 : 1. 4 : 3. 8 であった。

該食品添加剤スラリー組成物中の食品添加剤の粒度分布における重量平均径は、0. 1 8  $\mu\text{m}$  であった。また、該食品添加剤スラリー組成物の固形分濃度は、2 4. 3 % であった。該食品添加剤スラリー組成物のカルシウムイオン濃度は、0 m g / l であった。

尚、得られた食品添加剤スラリー組成物の粘度は十分に低く、流動性にも全く問題はなかった。

【 0 0 4 9 】

## 実施例 6

各成分のモル比を下記の如く変更することを除き、他は実施例 1 と同様の方法で、食品添加剤スラリー組成物を調製した。水酸化カルシウム：クエン酸：リン酸イオン：アルカリ金属 = 2. 8 : 1. 0 : 2. 1 : 2. 8 であった。

該食品添加剤スラリー組成物中の食品添加剤の粒度分布における重量平均径は、0. 2 5  $\mu\text{m}$  であった。また、該食品添加剤スラリー組成物の固形分濃度は、2 8. 6 % であった。該食品添加剤スラリー組成物のカルシウムイオン濃度は、0. 2 m g / l であった。

尚、得られた食品添加剤スラリー組成物の粘度は十分に低く、流動性にも全く問題はなかった。

【 0 0 5 0 】

## 実施例 7

各成分のモル比を下記の如く変更することを除き、他は実施例 1 と同様の方法で、食品添加剤スラリー組成物を調製した。

水酸化カルシウム：クエン酸：リン酸イオン：アルカリ金属 = 3. 3 : 1. 0 : 2. 7 : 4. 2 であった。

該食品添加剤スラリー組成物中の食品添加剤の粒度分布における重量平均径は、 $0.32\mu\text{m}$ であった。また、該食品添加剤スラリー組成物の固形分濃度は、 $30.2\%$ であった。該食品添加剤スラリー組成物のカルシウムイオン濃度は、 $0.2\text{mg/l}$ であった。

尚、得られた食品添加剤スラリー組成物の粘度は十分に低く、流動性にも全く問題はなかった。

【0051】

#### 実施例 8

各成分のモル比を下記の如く変更することを除き、他は実施例 2 と同様の方法で、食品添加剤スラリー組成物を調製した。

水酸化カルシウム：クエン酸：リン酸イオン：アルカリ金属 =  $2.5 : 1.0 : 2.1 : 5.0$ であった。

該食品添加剤スラリー組成物中の食品添加剤の粒度分布における重量平均径は、 $0.24\mu\text{m}$ であった。また、該食品添加剤スラリー組成物の固形分濃度は、 $26.2\%$ であった。該食品添加剤スラリー組成物のカルシウムイオン濃度は、 $0.2\text{mg/l}$ であった。

尚、得られた食品添加剤スラリー組成物の粘度は十分に低く、流動性にも全く問題はなかった。

【0052】

#### 実施例 9

水酸化カルシウムの代わりに酸化カルシウムを用いることを除き、他は実施例 1 と同様の方法で、食品添加剤スラリー組成物を調製した。各成分のモル比は、酸化カルシウム：クエン酸：リン酸イオン：アルカリ金属 =  $2.1 : 1.0 : 1.4 : 2.0$ であった。

次に食品添加剤スラリー組成物を濃縮機を用いて濃縮を行い、固形分濃度が、 $35.5\%$ の食品添加剤スラリー組成物を調製した。

該食品添加剤スラリー組成物中の食品添加剤の粒度分布における重量平均径は、 $0.59\mu\text{m}$ であった。該食品添加剤スラリー組成物のカルシウムイオン濃度は、 $0.8\text{mg/l}$ であった。

尚、得られた食品添加剤スラリー組成物の粘度は十分に低く、流動性にも全く問題はなかった。

## 【 0 0 5 3 】

## 実施例 1 0

水酸化カルシウムの代わりに炭酸カルシウムを用いることを除き、他は実施例 1 と同様の方法で、食品添加剤スラリー組成物を調製した。各成分のモル比は、炭酸カルシウム：クエン酸：リン酸イオン：アルカリ金属 = 2 . 1 : 1 . 0 : 1 . 4 : 2 . 0 であった。

該食品添加剤スラリー組成物中の食品添加剤の粒度分布における重量平均径は、0 . 1 6  $\mu\text{m}$  であった。また、該食品添加剤スラリー組成物の固形分濃度は、2 5 . 3 % であった。該食品添加剤スラリー組成物のカルシウムイオン濃度は、0 . 1  $\text{mg/l}$  であった。

尚、得られた食品添加剤スラリー組成物の粘度は十分に低く、流動性にも全く問題はなかった。

## 【 0 0 5 4 】

## 実施例 1 1

食品添加剤水懸濁液の調製時の混合時の温度は、2 0  $^{\circ}\text{C}$  に変更することを除き、他は実施例 1 と同様の方法で、食品添加剤スラリー組成物を調製した。各成分のモル比は、水酸化カルシウム：クエン酸：リン酸イオン：アルカリ金属 = 2 . 1 : 1 . 0 : 1 . 4 : 2 . 0 であった。

該食品添加剤スラリー組成物中の食品添加剤の粒度分布における重量平均径は、0 . 0 8  $\mu\text{m}$  であった。また、該食品添加剤スラリー組成物の固形分濃度は、2 4 . 8 % であった。該食品添加剤スラリー組成物のカルシウムイオン濃度は、0  $\text{mg/l}$  であった。

尚、得られた食品添加剤スラリー組成物の粘度は十分に低く、流動性にも全く問題はなかった。

## 【 0 0 5 5 】

## 実施例 1 2

混合スラリーをオートクレーブで 1 2 0  $^{\circ}\text{C}$  で 3 0 分間加熱する操作を行わない



以外は、実施例 1 と同様の方法で、食品添加剤スラリー組成物を調製した。各成分のモル比は水酸化カルシウム：クエン酸：リン酸イオン：アルカリ金属 = 2.1 : 1.0 : 1.4 : 2.0 であった。

該食品添加剤スラリー組成物中の食品添加剤の粒度分布における重量平均径は、 $0.38\ \mu\text{m}$  であった。また、該食品添加剤スラリー組成物の固形分濃度は、25.2% であった。該食品添加剤スラリー組成物のカルシウムイオン濃度は、 $0.3\ \text{mg/l}$  であった。

尚、得られた食品添加剤スラリー組成物の粘度は十分に低く、流動性にも全く問題はなかった。

#### 【0056】

##### 実施例 13

水酸化カルシウム 155.4 g の代わりに水酸化カルシウム 81.4 g 及び水酸化マグネシウム 58.3 g を用いることを除き、他は実施例 1 と同様の方法で、食品添加剤スラリー組成物を調製した。各成分のモル比は、水酸化カルシウム：水酸化マグネシウム：クエン酸：リン酸イオン：アルカリ金属 = 1.1 : 1.0 : 1.4 : 2.0 であった。

該食品添加剤スラリー組成物中の食品添加剤の粒度分布における重量平均径は、 $0.28\ \mu\text{m}$  であった。また、該食品添加剤スラリー組成物の固形分濃度は、24.4% であった。該食品添加剤スラリー組成物のカルシウムイオン濃度は、 $0.5\ \text{mg/l}$  であった。

尚、得られた食品添加剤スラリー組成物の粘度は十分に低く、流動性にも全く問題はなかった。

#### 【0057】

##### 実施例 14

水酸化カルシウム 155.4 g の代わりに水酸化カルシウム 151.7 g 及び水酸化第 1 鉄 4.5 g を用いることを除き、他は実施例 1 と同様の方法で、食品添加剤スラリー組成物を調製した。各成分のモル比は、水酸化カルシウム：水酸化第 1 鉄：クエン酸：リン酸：水酸化カリウム = 2.05 : 0.05 : 1.0 : 1.4 : 2.0 であった。

該食品添加剤スラリー組成物中の食品添加剤の粒度分布における重量平均径は、 $0.26\mu\text{m}$ であった。また、該食品添加剤スラリー組成物の固形分濃度は、 $25.0\%$ であった。該食品添加剤スラリー組成物のカルシウムイオン濃度は、 $0.3\text{mg/l}$ であった。

尚、得られた食品添加剤スラリー組成物の粘度は十分に低く、流動性にも全く問題はなかった。

#### 【0058】

##### 実施例 15

$50\%$ 水酸化カリウム  $224\text{g}$  の代わりに  $50\%$ 水酸化カリウム  $112\text{g}$  及び  $50\%$ 水酸化ナトリウム  $80\text{g}$  を用いることを除き、他は実施例 1 と同様の方法で、食品添加剤スラリー組成物を調製した。各成分のモル比は、水酸化カルシウム：クエン酸：リン酸：水酸化カリウム：水酸化ナトリウム =  $2.1 : 1.0 : 1.4 : 1.0 : 1.0$  であった。

該食品添加剤スラリー組成物中の食品添加剤の粒度分布における重量平均径は、 $0.17\mu\text{m}$ であった。また、該食品添加剤スラリー組成物の固形分濃度は、 $24.7\%$ であった。該食品添加剤スラリー組成物のカルシウムイオン濃度は、 $0.2\text{mg/l}$ であった。

尚、得られた食品添加剤スラリー組成物の粘度は十分に低く、流動性にも全く問題はなかった。

#### 【0059】

##### 実施例 16

実施例 1 で得られた食品添加剤スラリー組成物をスプレードライヤーにて乾燥させ、食品添加剤組成物粉体を得た。該食品添加剤組成物粉体  $100$  重量部に対して、ポリグリセリン脂肪酸エステルを  $20\%$  及び水を添加し攪拌混合を行い、食品添加剤組成物固形分濃度が  $35\%$  の混合スラリーを調製後、湿式粉碎機ダイノミル KD パイロット型 (WAB 社製) を用いて湿式粉碎を行い、食品添加剤スラリー組成物を得た。該食品添加剤スラリー中の食品添加剤組成物の粒度分布における重量平均径は、 $0.03\mu\text{m}$  であった。該食品添加剤スラリー組成物のカルシウムイオン濃度は、 $0.2\text{mg/l}$  であった。

尚、得られた高濃度食品添加剤スラリーの粘度は十分に低く、流動性にも全く問題はなかった。

【 0 0 6 0 】

#### 実施例 1 7

実施例 1 で得られた食品添加剤スラリー組成物をスプレードライヤーにて乾燥させ、食品添加剤組成物粉体を得た。該食品添加剤組成物粉体 1 0 0 重量部に対して、アルギン酸プロピレングリコールエステルを 1 0 % 及び水を添加し攪拌混合を行い、食品添加剤組成物固形分濃度が 3 0 % の混合スラリーを調製後、 $150 \text{ kg/cm}^2$  の圧力にてホモジナイザーを用いて分散させ、食品添加剤スラリー組成物を得た。該食品添加剤スラリー中の食品添加剤組成物の粒度分布における重量平均径は、 $0.05 \mu\text{m}$  であった。該食品添加剤スラリー組成物のカルシウムイオン濃度は、 $0.3 \text{ mg/l}$  であった。

尚、得られた高濃度食品添加剤スラリーの粘度は十分に低く、流動性にも全く問題はなかった。

【 0 0 6 1 】

#### 比較例 1

特開昭 5 5 - 8 4 3 2 7 号公報の実施例 7 1 の方法に従い、食品添加剤スラリー組成物を調製した。

即ち、水 3 8 6 6 g と水酸化カルシウム 2 9 6 . 0 g を混合攪拌した後、水酸化カリウム 2 2 4 g を混合攪拌し、次に 8 5 . 3 % リン酸 2 2 9 . 8 g を加え攪拌した後、最後にクエン酸（無水） 3 8 4 g を加え、十分に攪拌し、食品添加剤スラリー組成物を調製した。尚、該スラリーの混合時の温度は、 $30^\circ\text{C}$  であった。次にオートクレーブを用い、前述のスラリーを  $200^\circ\text{F}$ （約  $93^\circ\text{C}$ ）で 3 0 分間加熱し、食品添加剤スラリー組成物を調製した。各成分のモル比は、水酸化カルシウム：クエン酸：リン酸イオン：アルカリ金属 = 2 . 0 : 1 . 0 : 1 . 0 : 2 . 0 であった。

該食品添加剤スラリー組成物中の食品添加剤の粒度分布における重量平均径は、 $1.45 \mu\text{m}$  であった。また、該食品添加剤スラリー組成物の固形分濃度は、1 1 . 0 % であった。該食品添加剤スラリー組成物のカルシウムイオン濃度は、

1. 0 m g / l であった。

尚、得られた食品添加剤スラリー組成物の粘度は十分に低く、流動性にも全く問題はなかった。

#### 【 0 0 6 2 】

##### 比較例 2

特開昭 5 5 - 8 4 3 2 7 号公報の実施例 8 4 の方法に従い、食品添加剤スラリー組成物を調製した。

即ち、水 8 7 0 0 g と水酸化カルシウム 1 9 2 . 4 g を混合攪拌した後、リン酸三カリウム 5 5 1 . 9 g を加え攪拌した後、最後にクエン酸（無水） 4 9 9 . 2 g を加え、十分に攪拌し、食品添加剤スラリー組成物を調製した。尚、該スラリーの混合時の温度は、3 0 ° C で行った。次にオートクレーブを用い、前述のスラリーを 2 0 0 F （約 9 3 ° C ）で 3 0 分間加熱し、食品添加剤スラリー組成物を調製した。各成分のモル比は、水酸化カルシウム：クエン酸：リン酸イオン：アルカリ金属 = 1 . 0 : 1 . 0 : 1 . 0 : 3 . 0 であった。

該食品添加剤スラリー組成物中の食品添加剤の粒度分布における重量平均径は、1 . 0 5 μ m であった。また、該食品添加剤スラリー組成物の固形分濃度は、1 2 . 5 % であった。該食品添加剤スラリー組成物のカルシウムイオン濃度は、1 . 2 m g / l であった。

尚、得られた食品添加剤スラリー組成物の粘度は十分に低く、流動性にも全く問題はなかった。

#### 【 0 0 6 3 】

##### 比較例 3

比較例 1 で調製した食品添加剤スラリー組成物を 2 0 ° C で 2 4 時間静置した。その結果、該食品添加剤スラリー組成物は、白濁液層と沈殿物層の 2 層に分離した。該白濁液層を採取し、さらに 2 4 時間静置すると再度白濁液層と沈殿物層の 2 層に分離した。該白濁液層を濃縮機を用いて濃縮を行い、固形分濃度が 3 6 % の食品添加剤スラリー組成物を調製した。

該食品添加剤スラリー組成物中の食品添加剤の粒度分布における重量平均径は、0 . 1 2 μ m であった。該食品添加剤スラリー組成物のカルシウムイオン濃度

は、 $0.3 \text{ mg/l}$ であった。

上記の如く、比較例 3 は比較例 1 の上澄み部分を採取し濃縮して調製した食品添加剤スラリー組成物であるが、得られたものの分散状態は大きく異なっており、極めて分散状態の良いものが得られた。しかし、得られた食品添加剤スラリー組成物のカルシウム含量を測定した結果、仕込量の 15% であり、歩留まりが非常に悪いものであった。

#### 【0064】

##### 比較例 4

比較例 2 で調製した食品添加剤スラリー組成物を使用する以外は比較例 3 と同様の方法で、食品添加剤スラリー組成物を調製した。

該食品添加剤スラリー組成物中の食品添加剤の粒度分布における重量平均径は、 $0.09 \mu\text{m}$  であった。該食品添加剤スラリー組成物のカルシウムイオン濃度は、 $0.2 \text{ mg/l}$  であった。

尚、得られた食品添加剤スラリー組成物のカルシウム含量を測定した結果、仕込量の 17% であり、歩留まりが非常に悪いものであった。

#### 【0065】

##### 比較例 5

水 1142.9 g と水酸化カルシウム 155.4 g を混合攪拌した後、50% 水酸化カリウム 224 g を混合攪拌し、次に 40% リン酸 343 g を加え攪拌し、最後にクエン酸（無水）192 g を加え十分に攪拌するといった添加順序に変更する他は実施例 1 と同様の方法で食品添加剤スラリー組成物を調製した。

尚、この時の各成分のモル比は、水酸化カルシウム：クエン酸：リン酸イオン：アルカリ金属 = 2.1 : 1.0 : 1.4 : 2.0 であった。

該食品添加剤スラリー組成物中の食品添加剤の粒度分布における重量平均径は、 $1.71 \mu\text{m}$  であった。また、該食品添加剤スラリー組成物の固形分濃度は、25.0% であった。該食品添加剤スラリー組成物のカルシウムイオン濃度は、 $1.3 \text{ mg/l}$  であった。

上記の如く、比較例 5 は実施例 1 と同一原料を同一比率で使用し、添加順序を変えて調製した食品添加剤スラリー組成物であるが、得られたものの分散状態は

大きく異なっており、極めて分散状態の悪いものであった。

【 0 0 6 6 】

比較例 6

水 1 1 4 2 . 9 g と水酸化カルシウム 1 5 5 . 4 g を混合攪拌した後、4 0 % リン酸水素二カリウム 6 0 9 . 6 g を混合攪拌し、最後にクエン酸（無水）1 9 2 g を加え十分に攪拌するといった添加順序に変更する他は実施例 2 と同様の方法で食品添加剤スラリー組成物を調製した。各成分のモル比は、水酸化カルシウム：クエン酸：リン酸イオン：アルカリ金属 = 2 . 1 : 1 . 0 : 1 . 4 : 3 . 8 であった。

該食品添加剤スラリー組成物中の食品添加剤の粒度分布における重量平均径は、1 . 6 3  $\mu\text{m}$  であった。また、該食品添加剤スラリー組成物の固形分濃度は、2 4 . 3 % であった。該食品添加剤スラリー組成物のカルシウムイオン濃度は、1 . 5 m g / l であった。

【 0 0 6 7 】

比較例 7

各成分のモル比を下記の如く変更することを除き、他は比較例 5 と同様の方法で、食品添加剤スラリー組成物を調製した。各成分のモル比は、水酸化カルシウム：クエン酸：リン酸イオン：アルカリ金属 = 3 . 3 : 1 . 0 : 2 . 7 : 4 . 2 であった。

該食品添加剤スラリー組成物中の食品添加剤の粒度分布における重量平均径は、2 . 8 2  $\mu\text{m}$  であった。また、該食品添加剤スラリー組成物の固形分濃度は、3 0 . 3 % であった。該食品添加剤スラリー組成物のカルシウムイオン濃度は、2 . 2 m g / l であった。

【 0 0 6 8 】

比較例 8

水酸化カルシウムの代わりに酸化カルシウムを用いることを除き、他は比較例 5 と同様の方法で、食品添加剤スラリー組成物を調製した。各成分のモル比は、酸化カルシウム：クエン酸：リン酸イオン：アルカリ金属 = 2 . 1 : 1 . 0 : 1 . 4 : 2 . 0 であった。

次に食品添加剤スラリー組成物を濃縮機を用いて濃縮を行い、固形分濃度が、  
23.6%の食品添加剤スラリー組成物を調製した。

該食品添加剤スラリー組成物中の食品添加剤の粒度分布における重量平均径は、  
2.62  $\mu\text{m}$  であった。該食品添加剤スラリー組成物のカルシウムイオン濃度  
は、1.8 mg/l であった。

【0069】

#### 比較例 9

水酸化カルシウムの代わりに炭酸カルシウムを用いることを除き、他は比較例  
5と同様の方法で、食品添加剤スラリー組成物を調製した。各成分のモル比は、  
炭酸カルシウム：クエン酸：リン酸イオン：アルカリ金属 = 2.1 : 1.0 : 1.  
.4 : 2.0 であった。

該食品添加剤スラリー組成物中の食品添加剤の粒度分布における重量平均径は  
、1.99  $\mu\text{m}$  であった。また、該食品添加剤スラリー組成物の固形分濃度は、  
26.9% であった。該食品添加剤スラリー組成物のカルシウムイオン濃度は、  
1.1 mg/l であった。

【0070】

#### 比較例 10

食品添加剤スラリー組成物の調製時の混合時の温度を20℃に変更することを  
除き、他は比較例5と同様の方法で、食品添加剤スラリー組成物を調製した。各  
成分のモル比は、酸化カルシウム：クエン酸：リン酸イオン：アルカリ金属 = 2.  
1 : 1.0 : 1.4 : 2.0 であった。

該食品添加剤スラリー組成物中の食品添加剤の粒度分布における重量平均径は  
、1.53  $\mu\text{m}$  であった。また、該食品添加剤スラリー組成物の固形分濃度は、  
24.0% であった。該食品添加剤スラリー組成物のカルシウムイオン濃度は、  
1.3 mg/l であった。

【0071】

#### 比較例 11

水酸化カルシウム155.4 gの代わりに水酸化カルシウム81.4 g及び水  
酸化マグネシウム58.3 gを用いることを除き、他は比較例5と同様の方法で

、食品添加剤スラリー組成物を調製した。各成分のモル比は、水酸化カルシウム：水酸化マグネシウム：クエン酸：リン酸イオン：アルカリ金属 = 1. 1 : 1. 0 : 1. 0 : 1. 4 : 2. 0 であった。

該食品添加剤スラリー組成物中の食品添加剤の粒度分布における重量平均径は、2. 7 8  $\mu\text{m}$  であった。また、該食品添加剤スラリー組成物の固形分濃度は、2 4. 4 % であった。該食品添加剤スラリー組成物のカルシウムイオン濃度は、1, 6 m g / l であった。

【0 0 7 2】

比較例 1 2

水酸化カルシウム 1 5 5. 4 g の代わりに水酸化カルシウム 1 5 1. 7 g 及び水酸化第 1 鉄 4. 5 g を用いることを除き、他は比較例 5 と同様の方法で、食品添加剤スラリー組成物を調製した。各成分のモル比は、水酸化カルシウム：水酸化第 1 鉄：クエン酸：リン酸：水酸化カリウム = 2. 0 5 : 0. 0 5 : 1. 0 : 1. 4 : 2. 0 であった。

該食品添加剤スラリー組成物中の食品添加剤の粒度分布における重量平均径は、2. 3 8  $\mu\text{m}$  であった。また、該食品添加剤スラリー組成物の固形分濃度は、2 4. 3 % であった。該食品添加剤スラリー組成物のカルシウムイオン濃度は、2. 1 m g / l であった。

【0 0 7 3】



【表 1】

|        | 多価金属<br>化合物<br>A                                     | 有機酸<br>B | リン酸源<br>C | 添加金<br>属化合物<br>D | A/B<br>モル比 | C/B<br>モル比 | D/B<br>モル比 | 温度<br>(°C) | 乳化<br>安定<br>剤 | 固形<br>分<br>% | 重量平<br>均径K<br>( $\mu\text{m}$ ) | 製造<br>方法 |
|--------|--|----------|-----------|------------------|------------|------------|------------|------------|---------------|--------------|---------------------------------|----------|
| 実施例 1  | $\text{Ca}(\text{OH})_2$                             | リン酸      | リン酸       | KOH              | 2.1:1      | 1.4:1      | 2.0:1      | 50         | —             | 25.1         | 0.11                            | e        |
| 実施例 2  | $\text{Ca}(\text{OH})_2$                             | リン酸      | リン酸2K     | KOH              | 2.1:1      | 1.4:1      | 3.8:1      | 50         | —             | 24.3         | 0.14                            | d        |
| 実施例 3  | $\text{Ca}(\text{OH})_2$                             | リン酸      | リン酸3K     | —                | 2.1:1      | 1.4:1      | 4.2:1      | 50         | —             | 23.9         | 0.17                            | a        |
| 実施例 4  | $\text{Ca}(\text{OH})_2$                             | リン酸      | リン酸       | KOH              | 2.1:1      | 1.4:1      | 2.0:1      | 50         | —             | 25.0         | 0.15                            | b        |
| 実施例 5  | $\text{Ca}(\text{OH})_2$                             | リン酸      | リン酸2K     | KOH              | 2.1:1      | 1.4:1      | 3.8:1      | 50         | —             | 24.3         | 0.18                            | c        |
| 実施例 6  | $\text{Ca}(\text{OH})_2$                             | リン酸      | リン酸       | KOH              | 2.8:1      | 2.1:1      | 2.8:1      | 50         | —             | 28.6         | 0.25                            | e        |
| 実施例 7  | $\text{Ca}(\text{OH})_2$                             | リン酸      | リン酸       | KOH              | 3.3:1      | 2.7:1      | 4.2:1      | 50         | —             | 30.2         | 0.32                            | e        |
| 実施例 8  | $\text{Ca}(\text{OH})_2$                             | リン酸      | リン酸2K     | KOH              | 2.5:1      | 2.1:1      | 5.0:1      | 50         | —             | 26.2         | 0.24                            | d        |
| 実施例 9  | CaO  | リン酸      | リン酸       | KOH              | 2.1:1      | 1.4:1      | 2.0:1      | 50         | —             | 35.5         | 0.59                            | e        |
| 実施例 10 | $\text{CaCO}_3$                                      | リン酸      | リン酸       | KOH              | 2.1:1      | 1.4:1      | 2.0:1      | 50         | —             | 25.3         | 0.16                            | e        |
| 実施例 11 | $\text{Ca}(\text{OH})_2$                             | リン酸      | リン酸       | KOH              | 2.1:1      | 1.4:1      | 2.0:1      | 20         | —             | 24.8         | 0.08                            | e        |
| 実施例 12 | $\text{Ca}(\text{OH})_2$                             | リン酸      | リン酸       | KOH              | 2.1:1      | 1.4:1      | 2.0:1      | 50         | —             | 25.2         | 0.38                            | e        |
| 実施例 13 | $\text{Ca}(\text{OH})_2$<br>$\text{Mg}(\text{OH})_2$ | リン酸      | リン酸       | KOH              | 2.1:1      | 1.4:1      | 2.0:1      | 50         | —             | 24.4         | 0.28                            | e        |
| 実施例 14 | $\text{Ca}(\text{OH})_2$<br>$\text{Fe}(\text{OH})_2$ | リン酸      | リン酸       | KOH              | 2.1:1      | 1.4:1      | 2.0:1      | 50         | —             | 25.0         | 0.26                            | e        |
| 実施例 15 | $\text{Ca}(\text{OH})_2$                             | リン酸      | リン酸       | KOH<br>NaOH      | 2.1:1      | 1.4:1      | 2.0:1      | 50         | —             | 24.7         | 0.17                            | e        |
| 実施例 16 | $\text{Ca}(\text{OH})_2$                             | リン酸      | リン酸       | KOH              | 2.1:1      | 1.4:1      | 2.0:1      | 50         | PG            | 35.0         | 0.03                            | e        |
| 実施例 17 | $\text{Ca}(\text{OH})_2$                             | リン酸      | リン酸       | KOH              | 2.1:1      | 1.4:1      | 2.0:1      | 50         | PGA           | 30.0         | 0.05                            | e        |

PG : ポリグリセリン脂肪酸エステル略

PGA : アルギン酸プロピレングリコールエステルの略

製造方法:

- (a) 水と、多価金属化合物と、カルボキシル基を有する有機酸を混合した前駆物質に、リン酸アルカリ金属及び／または縮合リン酸のアルカリ金属を添加する。
- (b) 水と、多価金属化合物と、カルボキシル基を有する有機酸を混合した前駆物質に、リン酸アルカリ金属及び／または縮合リン酸のアルカリ金属と、アルカリ金属塩を同時に添加する。
- (c) 水と、多価金属化合物と、カルボキシル基を有する有機酸を混合した前駆物質に、リン酸及び／または縮合リン酸と、アルカリ金属塩を同時に添加する。
- (d) 水と、多価金属化合物と、カルボキシル基を有する有機酸を混合した前駆物質に、リン酸アルカリ金属及び／または縮合リン酸のアルカリ金属を添加した後、アルカリ金属塩を添加する。
- (e) 水と、多価金属化合物と、カルボキシル基を有する有機酸を混合した前駆物質に、リン酸及び／または縮合リン酸を添加した後、アルカリ金属塩を添加する。

【0074】

【表 2】

|        | 多価金属<br>化合物<br>A                                     | 有機酸<br>B | リン酸源<br>C | 7価リ金<br>属化合<br>物 D | A/B<br>モル比 | C/B<br>モル比 | D/B<br>モル比 | 温度<br>(°C) | 乳化<br>安定<br>剤 | 固形<br>分<br>% | 重量平<br>均径 K<br>( $\mu\text{m}$ ) |
|--------|--|----------|-----------|--------------------|------------|------------|------------|------------|---------------|--------------|----------------------------------|
| 比較例 1  | $\text{Ca}(\text{OH})_2$                             | クエン酸     | リン酸       | KOH                | 2.0:1      | 1.0:1      | 2.0:1      | 30         | —             | 11.0         | 1.45                             |
| 比較例 2  | $\text{Ca}(\text{OH})_2$                             | クエン酸     | リン酸3K     | —                  | 1.0:1      | 1.0:1      | 3.0:1      | 30         | —             | 12.5         | 1.05                             |
| 比較例 3  | $\text{Ca}(\text{OH})_2$                             | クエン酸     | リン酸       | KOH                | 2.0:1      | 1.0:1      | 2.0:1      | 30         | —             | 36.0         | 0.12                             |
| 比較例 4  | $\text{Ca}(\text{OH})_2$                             | クエン酸     | リン酸3K     | —                  | 1.0:1      | 1.0:1      | 3.0:1      | 30         | —             | 36.0         | 0.09                             |
| 比較例 5  | $\text{Ca}(\text{OH})_2$                             | クエン酸     | リン酸       | KOH                | 2.1:1      | 1.4:1      | 2.0:1      | 50         | —             | 25.0         | 1.71                             |
| 比較例 6  | $\text{Ca}(\text{OH})_2$                             | クエン酸     | リン酸2K     | KOH                | 2.1:1      | 1.4:1      | 3.8:1      | 50         | —             | 24.3         | 1.63                             |
| 比較例 7  | $\text{Ca}(\text{OH})_2$                             | クエン酸     | リン酸       | KOH                | 3.3:1      | 2.7:1      | 4.2:1      | 50         | —             | 30.3         | 2.82                             |
| 比較例 8  | $\text{CaO}$   | クエン酸     | リン酸       | KOH                | 2.1:1      | 1.4:1      | 2.0:1      | 50         | —             | 23.6         | 2.62                             |
| 比較例 9  | $\text{CaCO}_3$                                      | クエン酸     | リン酸       | KOH                | 2.1:1      | 1.4:1      | 2.0:1      | 50         | —             | 26.9         | 1.99                             |
| 比較例 10 | $\text{Ca}(\text{OH})_2$                             | クエン酸     | リン酸       | KOH                | 2.1:1      | 1.4:1      | 2.0:1      | 20         | —             | 24.0         | 1.53                             |
| 比較例 11 | $\text{Ca}(\text{OH})_2$<br>$\text{Mg}(\text{OH})_2$ | クエン酸     | リン酸       | KOH                | 2.1:1      | 1.4:1      | 2.0:1      | 50         | —             | 24.4         | 2.78                             |
| 比較例 12 | $\text{Ca}(\text{OH})_2$<br>$\text{Fe}(\text{OH})_2$ | クエン酸     | リン酸       | KOH                | 2.1:1      | 1.4:1      | 2.0:1      | 50         | —             | 24.3         | 2.38                             |

## 【0075】

実施例 18～34 及び比較例 13～24

実施例 1～17 及び比較例 1～12 で得られた食品添加剤スラリー組成物を、スプレードライヤーを用いて乾燥し、食品添加剤パウダー組成物を得た。

## 【0076】

次に、実施例 18～34 で得られた食品添加剤パウダー組成物に固形分濃度が各々パウダー化前のスラリーの固形分濃度と同濃度になる様に水を添加し、振と

う機にて10分間振とうし、再分散液を調製した。得られた食品添加剤パウダー組成物の再分散液の粘度は、乾燥前の食品添加剤スラリー組成物と比較してほぼ同程度で流動性にも全く問題はなかった。再分散液中のミネラルの粒度分布における重量平均径を表3に示す。

【0077】

【表3】

|       | K    |       | K    |       | K    |       | K    |       | K    |
|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|
| 実施例18 | 0.11 | 実施例19 | 0.15 | 実施例20 | 0.20 | 実施例21 | 0.15 | 実施例22 | 0.18 |
| 実施例23 | 0.16 | 実施例24 | 0.22 | 実施例25 | 0.26 | 実施例26 | 0.62 | 実施例27 | 0.17 |
| 実施例28 | 0.08 | 実施例29 | 0.37 | 実施例30 | 0.26 | 実施例31 | 0.27 | 実施例32 | 0.18 |
| 実施例33 | 0.03 | 実施例34 | 0.05 |       |      |       |      |       |      |

K：重量平均径の略 （単位： $\mu\text{m}$ ）

【0078】

次に、比較例13～24で得られた食品添加剤パウダー組成物に固形分濃度が各々パウダー化前のスラリーの固形分濃度と同濃度になる様に水を添加し、振とう機にて10分間振とうし、再分散液を調整した。得られた食品添加剤パウダー組成物の再分散液の粘度は、乾燥前の食品添加剤スラリー組成物と比較してほぼ同程度で流動性にも全く問題はなかった。再分散液中のミネラルの粒度分布における重量平均径を表4に示す。

【0079】

【表 4】

|       | K    |       | K    |       | K    |       | K    |       | K    |
|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|
| 比較例13 | 1.46 | 比較例14 | 1.05 | 比較例15 | 0.13 | 比較例16 | 0.09 | 比較例17 | 1.74 |
| 比較例18 | 1.65 | 比較例19 | 2.96 | 比較例20 | 2.67 | 比較例21 | 1.92 | 比較例22 | 1.71 |
| 比較例23 | 2.78 | 比較例24 | 2.35 |       |      |       |      |       |      |

K：重量平均径の略 （単位：μm）

【0080】

次に、実施例1～17及び比較例1～2で調製した食品添加剤スラリー組成物又は実施例18～34及び比較例13～24で調製した食品添加剤パウダー組成物を用い、各々のミネラル含有量合計が0.3%になるように希釈後、該希釈液を100mlのメスシリンダーにとり、10℃で静置し、各種ミネラルの沈澱により生ずる透明部分と各種ミネラルの分散部分の着色部分の界面の高さの経時変化、沈降物の量の経時変化を目視判断し、各水分散液の水における安定性を調べた。メスシリンダーに刻まれたml単位の表示を読みとり、その結果を下記の5段階表示により表5、表6に示す。

【0081】

（界面の高さ）

|                     |   |
|---------------------|---|
| 界面がほぼ98ml以上100mlである | 5 |
| 界面が95ml以上98ml未満である  | 4 |
| 界面が90ml以上95ml未満である  | 3 |

界面が 5 0 m l 以上 9 0 m l 未満である 2

界面が 5 0 m l 未満である 1

【 0 0 8 2 】

(沈澱物の量)

殆ど確認できない 5

わずかに沈澱が確認できる 4

0 . 5 m m 未満程度の沈澱がある 3

0 . 5 m m 以上 2 m m 未満の沈澱がある 2

2 m m 以上の沈澱がある 1

【 0 0 8 3 】

【表 5】

|         | 界面の高さ |      |      | 沈殿物の量 |      |      |
|---------|-------|------|------|-------|------|------|
|         | 1 日後  | 3 日後 | 7 日後 | 1 日後  | 3 日後 | 7 日後 |
| 実施例 1   | 5     | 5    | 5    | 5     | 5    | 5    |
| 実施例 2   | 5     | 5    | 5    | 5     | 5    | 5    |
| 実施例 3   | 5     | 5    | 5    | 5     | 5    | 5    |
| 実施例 4   | 5     | 5    | 5    | 5     | 5    | 5    |
| 実施例 5   | 5     | 5    | 5    | 5     | 5    | 5    |
| 実施例 6   | 5     | 5    | 4    | 5     | 5    | 4    |
| 実施例 7   | 5     | 4    | 3    | 5     | 4    | 4    |
| 実施例 8   | 5     | 5    | 4    | 5     | 5    | 4    |
| 実施例 9   | 5     | 4    | 4    | 5     | 4    | 4    |
| 実施例 1 0 | 5     | 5    | 5    | 5     | 5    | 5    |
| 実施例 1 1 | 5     | 5    | 5    | 5     | 5    | 5    |
| 実施例 1 2 | 5     | 5    | 4    | 5     | 5    | 4    |
| 実施例 1 3 | 5     | 5    | 5    | 5     | 5    | 5    |
| 実施例 1 4 | 5     | 5    | 5    | 5     | 5    | 5    |
| 実施例 1 5 | 5     | 5    | 5    | 5     | 5    | 5    |
| 実施例 1 6 | 5     | 5    | 5    | 5     | 5    | 5    |
| 実施例 1 7 | 5     | 5    | 5    | 5     | 5    | 5    |
| 実施例 1 8 | 5     | 5    | 5    | 5     | 5    | 5    |
| 実施例 1 9 | 5     | 5    | 5    | 5     | 5    | 5    |
| 実施例 2 0 | 5     | 5    | 5    | 5     | 5    | 5    |
| 実施例 2 1 | 5     | 5    | 5    | 5     | 5    | 5    |
| 実施例 2 2 | 5     | 5    | 5    | 5     | 5    | 5    |
| 実施例 2 3 | 5     | 5    | 4    | 5     | 5    | 4    |
| 実施例 2 4 | 5     | 4    | 3    | 5     | 4    | 4    |
| 実施例 2 5 | 5     | 5    | 4    | 5     | 5    | 4    |
| 実施例 2 6 | 5     | 4    | 4    | 5     | 4    | 4    |
| 実施例 2 7 | 5     | 5    | 5    | 5     | 5    | 5    |
| 実施例 2 8 | 5     | 5    | 5    | 5     | 5    | 5    |
| 実施例 2 9 | 5     | 5    | 4    | 5     | 5    | 4    |
| 実施例 3 0 | 5     | 5    | 5    | 5     | 5    | 5    |
| 実施例 3 1 | 5     | 5    | 5    | 5     | 5    | 5    |
| 実施例 3 2 | 5     | 5    | 5    | 5     | 5    | 5    |
| 実施例 3 3 | 5     | 5    | 5    | 5     | 5    | 5    |
| 実施例 3 4 | 5     | 5    | 5    | 5     | 5    | 5    |

【 0 0 8 4 】

【表 6】

|        | 界面の高さ |     |     | 沈殿物の量 |     |     |
|--------|-------|-----|-----|-------|-----|-----|
|        | 1日後   | 3日後 | 7日後 | 1日後   | 3日後 | 7日後 |
| 比較例 1  | 2     | 1   | 1   | 2     | 1   | 1   |
| 比較例 2  | 2     | 2   | 1   | 2     | 2   | 1   |
| 比較例 3  | 5     | 5   | 5   | 5     | 5   | 5   |
| 比較例 4  | 5     | 5   | 5   | 5     | 5   | 5   |
| 比較例 5  | 1     | 1   | 1   | 1     | 1   | 1   |
| 比較例 6  | 1     | 1   | 1   | 1     | 1   | 1   |
| 比較例 7  | 1     | 1   | 1   | 1     | 1   | 1   |
| 比較例 8  | 1     | 1   | 1   | 1     | 1   | 1   |
| 比較例 9  | 1     | 1   | 1   | 1     | 1   | 1   |
| 比較例 10 | 2     | 1   | 1   | 2     | 1   | 1   |
| 比較例 11 | 1     | 1   | 1   | 1     | 1   | 1   |
| 比較例 12 | 1     | 1   | 1   | 1     | 1   | 1   |
| 比較例 13 | 2     | 1   | 1   | 2     | 1   | 1   |
| 比較例 14 | 2     | 2   | 1   | 2     | 2   | 1   |
| 比較例 15 | 5     | 5   | 5   | 5     | 5   | 5   |
| 比較例 16 | 5     | 5   | 5   | 5     | 5   | 5   |
| 比較例 17 | 1     | 1   | 1   | 1     | 1   | 1   |
| 比較例 18 | 1     | 1   | 1   | 1     | 1   | 1   |
| 比較例 19 | 1     | 1   | 1   | 1     | 1   | 1   |
| 比較例 20 | 1     | 1   | 1   | 1     | 1   | 1   |
| 比較例 21 | 1     | 1   | 1   | 1     | 1   | 1   |
| 比較例 22 | 2     | 1   | 1   | 2     | 1   | 1   |
| 比較例 23 | 1     | 1   | 1   | 1     | 1   | 1   |
| 比較例 24 | 1     | 1   | 1   | 1     | 1   | 1   |

## 【 0 0 8 5 】

## 実施例 3 5

実施例 1 で調製した食品添加剤スラリー組成物をカルシウム合計量として 3 0 g になるように量り取り、6 0℃で溶解させたバター 3 0 0 g 中に分散させ、これを脱脂乳 9 . 4 5 k g 中に添加攪拌し、次いで殺菌を行いカルシウム強化牛乳を得た。該ミネラル強化牛乳を 1 0 0 m l のメスシリンダー数本にとり、5℃で保存し、定期的にメスシリンダー中の牛乳を静かに廃棄し、メスシリンダー底部に残存している沈澱物の量の経時変化を目視観察した。その結果を下記の 5 段階表示により表 7 に示す。また、該カルシウム強化牛乳の男女各 1 0 名よりなる官能試験を行い、各々に風味に関して 5 段階の判定をさせ、その平均値も表 7 に示す。

## 【 0 0 8 6 】

## (沈澱物の量)

|              |   |
|--------------|---|
| 殆ど確認できない     | 5 |
| わずかに沈澱が確認できる | 4 |
| 少し沈澱が確認できる   | 3 |
| かなり沈澱が確認できる  | 2 |
| 大量の沈澱が確認できる  | 1 |

## 【 0 0 8 7 】

## (風味)

|                      |   |
|----------------------|---|
| 風味が良好である             | 5 |
| 風味がほとんど気にならない        | 4 |
| 風味が少し気になる (やや違和感がある) | 3 |
| 風味が少し悪い (やや不快感がある)   | 2 |
| 風味が非常に悪い (非常に不快感が強い) | 1 |

## 【 0 0 8 8 】

## 実施例 3 6 ~ 6 8、比較例 2 5 ~ 4 8

前述の実施例 2 ~ 3 4、比較例 1 ~ 2 4 で調製した食品添加剤スラリー組成物又はこれらのパウダー組成物を用いること、及びミネラル含有量の合計重量を実



施例 3 5 と同濃度に調整することを除き、他は実施例 3 5 と同様の方法でミネラル強化牛乳を得た。また、これらのミネラル強化牛乳の沈澱物の観察並びに風味に関する官能試験を、実施例 3 5 に示す同様の方法で行った。その結果を表 7、表 8 に示す。

【 0 0 8 9 】

【表 7】

|         | 使用する食品添加剤スラリー組成物、又はそれらのパウダー組成物 | 沈殿物の量 |     |      | 風味 |
|---------|--------------------------------|-------|-----|------|----|
|         |                                | 3日後   | 7日後 | 14日後 |    |
| 実施例 3 5 | 実施例 1 による調製品                   | 5     | 5   | 5    | 3  |
| 実施例 3 6 | 実施例 2 による調製品                   | 5     | 5   | 5    | 3  |
| 実施例 3 7 | 実施例 3 による調製品                   | 5     | 5   | 4    | 2  |
| 実施例 3 8 | 実施例 4 による調製品                   | 5     | 5   | 4    | 3  |
| 実施例 3 9 | 実施例 5 による調製品                   | 5     | 5   | 4    | 3  |
| 実施例 4 0 | 実施例 6 による調製品                   | 5     | 4   | 4    | 3  |
| 実施例 4 1 | 実施例 7 による調製品                   | 5     | 4   | 3    | 2  |
| 実施例 4 2 | 実施例 8 による調製品                   | 5     | 5   | 4    | 2  |
| 実施例 4 3 | 実施例 9 による調製品                   | 4     | 3   | 3    | 3  |
| 実施例 4 4 | 実施例 10 による調製品                  | 5     | 5   | 5    | 3  |
| 実施例 4 5 | 実施例 11 による調製品                  | 5     | 5   | 5    | 3  |
| 実施例 4 6 | 実施例 12 による調製品                  | 4     | 4   | 3    | 3  |
| 実施例 4 7 | 実施例 13 による調製品                  | 5     | 5   | 4    | 3  |
| 実施例 4 8 | 実施例 14 による調製品                  | 5     | 5   | 5    | 3  |
| 実施例 4 9 | 実施例 15 による調製品                  | 5     | 5   | 5    | 3  |
| 実施例 5 0 | 実施例 16 による調製品                  | 5     | 5   | 5    | 4  |
| 実施例 5 1 | 実施例 17 による調製品                  | 5     | 5   | 5    | 4  |
| 実施例 5 2 | 実施例 18 による調製品                  | 5     | 5   | 5    | 3  |
| 実施例 5 3 | 実施例 19 による調製品                  | 5     | 5   | 5    | 3  |
| 実施例 5 4 | 実施例 20 による調製品                  | 5     | 5   | 4    | 2  |
| 実施例 5 5 | 実施例 21 による調製品                  | 5     | 5   | 4    | 3  |
| 実施例 5 6 | 実施例 22 による調製品                  | 5     | 5   | 4    | 3  |
| 実施例 5 7 | 実施例 23 による調製品                  | 5     | 4   | 4    | 3  |
| 実施例 5 8 | 実施例 24 による調製品                  | 5     | 4   | 3    | 2  |
| 実施例 5 9 | 実施例 25 による調製品                  | 5     | 5   | 4    | 2  |
| 実施例 6 0 | 実施例 26 による調製品                  | 4     | 3   | 3    | 3  |
| 実施例 6 1 | 実施例 27 による調製品                  | 5     | 5   | 5    | 3  |
| 実施例 6 2 | 実施例 28 による調製品                  | 5     | 5   | 5    | 3  |
| 実施例 6 3 | 実施例 29 による調製品                  | 4     | 4   | 3    | 3  |
| 実施例 6 4 | 実施例 30 による調製品                  | 5     | 5   | 4    | 3  |
| 実施例 6 5 | 実施例 31 による調製品                  | 5     | 5   | 5    | 3  |
| 実施例 6 6 | 実施例 32 による調製品                  | 5     | 5   | 5    | 3  |
| 実施例 6 7 | 実施例 33 による調製品                  | 5     | 5   | 5    | 4  |
| 実施例 6 8 | 実施例 34 による調製品                  | 5     | 5   | 5    | 4  |

【0090】

【表 8】

|         | 使用する食品添加剤スラリー組成物、又はそれらのパウダー組成物 | 沈澱物の量 |     |      | 風味 |
|---------|--------------------------------|-------|-----|------|----|
|         |                                | 3日後   | 7日後 | 14日後 |    |
| 比較例 2 5 | 比較例 1 による調製品                   | 1     | 1   | 1    | 2  |
| 比較例 2 6 | 比較例 2 による調製品                   | 1     | 1   | 1    | 2  |
| 比較例 2 7 | 比較例 3 による調製品                   | 5     | 5   | 5    | 3  |
| 比較例 2 8 | 比較例 4 による調製品                   | 5     | 5   | 5    | 3  |
| 比較例 2 9 | 比較例 5 による調製品                   | 1     | 1   | 1    | 2  |
| 比較例 3 0 | 比較例 6 による調製品                   | 2     | 1   | 1    | 2  |
| 比較例 3 1 | 比較例 7 による調製品                   | 1     | 1   | 1    | 1  |
| 比較例 3 2 | 比較例 8 による調製品                   | 1     | 1   | 1    | 2  |
| 比較例 3 3 | 比較例 9 による調製品                   | 1     | 1   | 1    | 2  |
| 比較例 3 4 | 比較例 1 0 による調製品                 | 2     | 1   | 1    | 2  |
| 比較例 3 5 | 比較例 1 1 による調製品                 | 1     | 1   | 1    | 2  |
| 比較例 3 6 | 比較例 1 2 による調製品                 | 1     | 1   | 1    | 2  |
| 比較例 3 7 | 比較例 1 3 による調製品                 | 1     | 1   | 1    | 2  |
| 比較例 3 8 | 比較例 1 4 による調製品                 | 1     | 1   | 1    | 2  |
| 比較例 3 9 | 比較例 1 5 による調製品                 | 5     | 5   | 5    | 3  |
| 比較例 4 0 | 比較例 1 6 による調製品                 | 5     | 5   | 5    | 3  |
| 比較例 4 1 | 比較例 1 7 による調製品                 | 1     | 1   | 1    | 2  |
| 比較例 4 2 | 比較例 1 8 による調製品                 | 2     | 1   | 1    | 2  |
| 比較例 4 3 | 比較例 1 9 による調製品                 | 1     | 1   | 1    | 1  |
| 比較例 4 4 | 比較例 2 0 による調製品                 | 1     | 1   | 1    | 2  |
| 比較例 4 5 | 比較例 2 1 による調製品                 | 1     | 1   | 1    | 2  |
| 比較例 4 6 | 比較例 2 2 による調製品                 | 2     | 1   | 1    | 2  |
| 比較例 4 7 | 比較例 2 3 による調製品                 | 1     | 1   | 1    | 2  |
| 比較例 4 8 | 比較例 2 4 による調製品                 | 1     | 1   | 1    | 2  |

【0 0 9 1】

## 実施例 6 9

実施例 2 で調製した食品添加剤スラリー組成物をカルシウム量として 3 0 g になるように量り取り、市販の牛乳 2 . 5 kg、バター 1 2 0 g、脱脂乳 1 . 4 5 k g、を水 5 k g に添加攪拌して均質化し、常法に則り、殺菌冷却した後、あらかじめ調整したスターター 2 0 0 g 接種し、3 8℃で 5 時間発酵させた後、攪拌・均質化を行い、ドリンクタイプのカルシウム強化ヨーグルトを得た。得られたヨーグルトの官能試験を実施例 3 5 に示す方法と同様の方法で行った。その結果を

表9に示す。

【0092】

実施例70～74、比較例49～54

前述の実施例10、16、28、30、34、比較例1、9、10、14、15、23で調製した食品添加剤スラリー組成物又はこれらのパウダー組成物を用いる事、及びミネラル含有量の合計重量を実施例69と同濃度に調整することを除き、他は実施例69と同様の方法でミネラル強化ヨーグルトを得た。また、これらのミネラル強化ヨーグルトの沈澱物の観察並びに風味に関する官能試験を、実施例35に示す同様の方法で行った。その結果を表9に示す。

【0093】

【表 9】

|         | 使用する食品添加剤スラリー組成物、又はそれらのパウダー組成物 | 沈殿物の量 |     |      | 風味 |
|---------|--------------------------------|-------|-----|------|----|
|         |                                | 3日後   | 7日後 | 14日後 |    |
| 実施例 6 9 | 実施例 2 による調製品                   | 4     | 3   | 2    | 3  |
| 実施例 7 0 | 実施例 1 0 による調製品                 | 4     | 3   | 2    | 3  |
| 実施例 7 1 | 実施例 1 6 による調製品                 | 5     | 5   | 5    | 4  |
| 実施例 7 2 | 実施例 2 8 による調製品                 | 4     | 4   | 3    | 3  |
| 実施例 7 3 | 実施例 3 0 による調製品                 | 4     | 3   | 2    | 3  |
| 実施例 7 4 | 実施例 3 4 による調製品                 | 5     | 5   | 5    | 4  |
| 比較例 4 9 | 比較例 1 による調製品                   | 2     | 1   | 1    | 2  |
| 比較例 5 0 | 比較例 9 による調製品                   | 1     | 1   | 1    | 2  |
| 比較例 5 1 | 比較例 1 0 による調製品                 | 1     | 1   | 1    | 2  |
| 比較例 5 2 | 比較例 1 4 による調製品                 | 2     | 1   | 1    | 2  |
| 比較例 5 3 | 比較例 1 5 による調製品                 | 4     | 3   | 2    | 3  |
| 比較例 5 4 | 比較例 2 3 による調製品                 | 1     | 1   | 1    | 2  |

【0 0 9 4】

## 実施例 7 5

焙煎、粉碎したコーヒー豆を抽出して、コーヒー液を抽出し、コーヒー抽出液を得た。該コーヒー抽出液に 8 k g に砂糖 2 2 0 g、牛乳 2 k g 並びに実施例 2 で調製した食品添加剤スラリー組成物をカルシウム量として 6 0 g になるように量り取り、混合攪拌し、更に水を加え、全量を 2 0 k g とし更に攪拌を行った。その後、重曹を加え p H を 6. 7 に調製後、均質化し、調合液を得た。該調合液を缶に充填した後、1 2 3℃にて 2 0 分間レトルト殺菌を行い、カルシウム強化

コーヒー缶飲料を得た。

該コーヒー缶飲料の官能試験を実施例 3 5 に示す方法と同様の方法で行った。  
その結果を表 1 0 に示す。

【 0 0 9 5 】

実施例 7 6 ～ 8 0 、 比較例 5 5 ～ 6 0

実施例 1 0 、 1 6 、 2 8 、 3 0 、 3 4 、 比較例 1 、 9 、 1 0 、 1 4 、 1 5 、 2 3 で調製した食品添加剤スラリー組成物又はこれらのパウダー組成物を用いる事、及びミネラル含有量の合計重量を実施例 7 5 と同濃度に調整することを除き、他は実施例 7 5 と同様の方法でミネラル強化コーヒー缶飲料を得た。また、これらのミネラル強化コーヒー缶飲料の沈澱量の観察並びに風味に関する官能試験を、実施例 3 5 に示す同様の方法で行った。その結果を表 1 0 に示す。

【 0 0 9 6 】

【表 1 0】

|         | 使用する食品添加剤スラリー組成物、又はそれらのパウダー組成物 | 沈殿物の量 |      |      | 風味 |
|---------|--------------------------------|-------|------|------|----|
|         |                                | 30日後  | 60日後 | 90日後 |    |
| 実施例 7 5 | 実施例 2 による調製品                   | 4     | 3    | 2    | 3  |
| 実施例 7 6 | 実施例 1 0 による調製品                 | 4     | 3    | 2    | 3  |
| 実施例 7 7 | 実施例 1 6 による調製品                 | 5     | 5    | 4    | 4  |
| 実施例 7 8 | 実施例 2 8 による調製品                 | 4     | 4    | 3    | 3  |
| 実施例 7 9 | 実施例 3 0 による調製品                 | 4     | 3    | 2    | 3  |
| 実施例 8 0 | 実施例 3 4 による調製品                 | 5     | 5    | 4    | 4  |
| 比較例 5 5 | 比較例 1 による調製品                   | 1     | 1    | 1    | 2  |
| 比較例 5 6 | 比較例 9 による調製品                   | 1     | 1    | 1    | 2  |
| 比較例 5 7 | 比較例 1 0 による調製品                 | 1     | 1    | 1    | 2  |
| 比較例 5 8 | 比較例 1 4 による調製品                 | 1     | 1    | 1    | 2  |
| 比較例 5 9 | 比較例 1 5 による調製品                 | 4     | 3    | 2    | 3  |
| 比較例 6 0 | 比較例 2 3 による調製品                 | 1     | 1    | 1    | 2  |

【 0 0 9 7】

## 【発明の効果】

以上のように、本発明の方法で調製された食品添加剤スラリー組成物、及びそれらのパウダー組成物は、特に、液中での再分散性、液中での長期分散安定性が極めて優れている上、スラリー粘度も十分低くハンドリングも良好である。また、特別な粉碎機や分散機を用いずとも分散状態が極めて良好なものが調製可能であり、経済的にも非常に優れている。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 液中での再分散性、長期分散安定性に極めて優れている食品添加剤スラリー組成物及びそれらのパウダー組成物を提供する。

【解決手段】 水と、多価金属化合物と、カルボキシル基を有する有機酸を混合した前駆物質を調製し、次いで、リン酸源及びアルカリ金属を添加することを特徴とする多価金属、リン酸イオン、カルボキシル基を有する有機酸及びアルカリ金属を含有する食品添加剤スラリー組成物の製造方法である。

【選択図】 なし



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [390008442]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住 所 兵庫県明石市魚住町西岡1455番地

氏 名 丸尾カルシウム株式会社